

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

الکترولیت موضعی بر پایه هگزاندیئول برای استفاده در باتری روی-یون آبی

مقاله پژوهشی

فرزاد سلیمانی^{*۱}

۱- استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

F.soleymani52@pnu.ac.ir *

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۱

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱

کلید واژگان:

باتری روی-یون

الکترولیت موضعی

ساختار حل شونده

هگزاندیئول.

چکیده

الکترولیت‌های فوق غلیظ با پنجره پایداری الکتروشیمیایی بالا و ایمنی بیشتر دستاورد بزرگی در حوزه باتری‌های آبی بوده است. با این حال نفوذ کند یون‌های فلزی مانند منیزیم و روی در این الکترولیت‌ها و هزینه بالای تولید آن باعث شده است عملکرد آن‌ها در باتری‌های عملی با محدودیت زیادی روبه‌رو شود. به‌منظور مقابله با این مشکلات، از حلال‌های آلی به‌عنوان رقیق‌کننده می‌توان استفاده کرد که علاوه بر کاهش هزینه تولید، باعث بهبود ساختار حل شونده و در نتیجه بهبود سینتیک باتری می‌شود. در این پژوهش، خواص فیزیکوشیمیایی الکترولیت موضعی ۱۰m کلرید روی رقیق‌شده با نسبت‌های وزنی مختلف هگزاندیئول بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش این نسبت وزنی از ۱:۱ الکترولیت خاصیت اشتعال‌پذیری پیدا کرده و قابل استفاده در باتری‌های عملی با امنیت بالا نبود. در سوی دیگر، افزودن رقیق‌کننده به الکترولیت فوق غلیظ ۱۰ m کلرید روی باعث کاهش ویسکوزیته شد که تأثیر بسزایی در سینتیک باتری خواهد داشت. در نسب وزنی ۱:۱ ویسکوزیته برابر با $17/8 \text{ mm}^2/\text{s}$ بود درحالی‌که نمونه رقیق نشده ویسکوزیته‌ای برابر با $27/6 \text{ mm}^2/\text{s}$ از خود نشان داد. استفاده از رقیق‌کننده باعث افزایش پنجره پایداری الکتروشیمیایی شده و به حدود $3/41 \text{ V}$ نیز رسید که دلیل آن تغییر در ساختار حل شونده الکترولیت است. این تغییرات به‌خوبی با آزمون طیف‌سنجی رامان بررسی شدند. رفتار الکتروشیمیایی الکترولیت با الکتروکد کاری CuHCF مورد ارزیابی قرار گرفت. باتری در الکترولیت موضعی ظرفیت اولیه حدود 51 mAh/g و حفظ ظرفیت ۵۳٪ را از خود نشان داد درحالی‌که حفظ ظرفیت در الکترولیت رقیق نشده تنها ۱۳٪ درصد بود.

Localized Electrolyte Based on Hexanediol for Use in Aqueous Zn-Ion Batteries

Farzad Soleymani^{1*}

1- Assistant professor, Department of Metallurgy Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran.

* F.soleymani52@pnu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi: 10.71753/ma.2025.1137642

Keywords:

Zinc-Ion Battery

Localized Electrolyte

Solvation Structure

Hexanediol.

Abstract

High-concentration electrolytes with a wide electrochemical stability window and improved safety have been a significant advancement in the field of aqueous batteries and capacitors in recent years. However, the diffusion of metal ions such as lithium, magnesium, and zinc in these electrolytes is sluggish. Additionally, their high production costs have limited their performance in practical applications. To overcome these challenges, organic solvents can be used as diluents, reducing production costs and improving solubility and battery kinetics. In this study, the physicochemical properties of a localized 10 m zinc chloride electrolyte diluted with various weight ratios of hexanediol were investigated. The results indicate that a weight ratio of hexanediol above 1:1 makes the electrolyte flammable, making it unsuitable for high-security batteries. Conversely, adding a diluent to the high-concentrated 10 m zinc chloride electrolyte reduces viscosity, significantly enhancing battery kinetics. At a 1:1 weight ratio, the viscosity was $17.8 \text{ mm}^2/\text{s}$, compared to $27.6 \text{ mm}^2/\text{s}$ for the undiluted sample. Using a diluent also increased the electrochemical stability window to approximately 3.41 V, due to changes in the electrolyte's solubility structure, as confirmed by Raman spectroscopy. The electrochemical behavior of the electrolyte was evaluated with a CuHCF working electrode, showing an initial capacity of about 51 mAh/g and a capacity retention of 53%, compared to only 13% for the undiluted electrolyte.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Farzad Soleymani, Localized Electrolyte Based on Hexanediol for Use in Aqueous Zn-Ion Batteries, New Process in Material Engineering, 2025, 19(2), 61-70.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر باتری‌های چند ظرفیتی به دلیل هزینه پایین، امنیت بالا و چگالی انرژی بیشتر به عنوان جایگزین باتری‌های لیتیوم-یون بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. یون‌های چند ظرفیتی نظیر کلسیم، آلومینیوم، منیزیم و روی نسبت به لیتیوم فراوانی بیشتری در پوسته زمین دارد و همچنین به ازای هر یون تعداد الکترون بیشتری انتقال می‌دهند. در نتیجه، به عنوان موادی امیدوارکننده برای توسعه سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی مقرون به صرفه شناخته می‌شوند [۱-۳]. با این حال، پلاریزاسیون بالای یون‌های منیزیم و آلومینیوم در الکترولیت‌های آبی منجر به کاهش سینتیک نفوذ یون در الکترولیت می‌شود. در مقابل، یون‌های کلسیم و روی از پلاریزاسیون کمتری برخوردار بوده و در نتیجه رفتار سینتیکی تقریباً مشابه با یون لیتیوم از خود نشان می‌دهد [۴].

الکترولیت به عنوان یکی از اجزا اصلی باتری نقش به سزایی در سینتیک شارژ/دشارژ دارد. الکترولیت‌های مایع عموماً از یک یا چند حلال و حل شونده تشکیل شده‌اند. در حال حاضر، حلال‌های آلی یکی از متداول‌ترین انواع حلال‌های مورد استفاده در باتری‌ها هستند [۵]. با این حال سمیت بالا، اشتعال‌پذیری و واکنش آن‌ها با الکترودها باعث می‌شود محققان به دنبال گزینه‌های مناسب‌تری نسبت به حلال‌های آلی باشند. همچنین، به دلیل خطرات ناشی از ایمنی پایین این الکترولیت‌ها، باتری‌های حاوی حلال آلی می‌بایست با دقت بالایی برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن مونتاژ شوند که باعث افزایش هزینه بیشتر این باتری‌ها می‌شود [۶].

اخیراً باتری‌های آبی فوق غلیظ قابل شارژ، توجه گسترده‌ای را در زمینه ذخیره انرژی به خود جلب کرده‌اند. این الکترولیت‌ها غیرقابل اشتعال بوده و امنیت بسیار بالاتری را تأمین می‌کنند. بعلاوه، عدم حساسیت این باتری‌ها به رطوبت باعث کاهش الزامات مونتاژ و هزینه‌های تولید می‌شود. همچنین، رسانایی

الکترولیت‌های آبی به طور معمول از الکترولیت‌های آلی با غلظت برابر حل شونده بیشتر بوده که منجر به افزایش قابل توجه راندمان شارژ/دشارژ می‌شود [۷]. اگرچه الکترولیت‌های بسیار غلیظ، پایداری الکتروشیمیایی و حرارتی بالایی دارند، اما به دلیل استفاده زیاد از نمک هزینه ساخت بالایی دارند [۸]. علاوه بر این، ویسکوزیته بالا و هدایت یونی پایین نیز از دیگر مشکلات این الکترولیت‌ها بوده که باعث محدودیت در استفاده عملی از آن‌ها می‌شود. به منظور غلبه بر مشکلات این الکترولیت‌ها، استفاده از رقیق‌کننده و یا کمک حلال توصیه شده است. این حلال‌های می‌بایست در حلال اصلی قابل انحلال باشند و حلالیت حل شونده در آن بسیار کم باشد. به این دسته از الکترولیت‌ها به اصطلاح الکترولیت‌های موضعی می‌گویند. در این الکترولیت، ساختار حل شونده‌گی الکترولیت آبی به طور موضعی ثابت می‌ماند و هزینه تولید به طور قابل توجه کاهش می‌یابد. همچنین گزارش شده است که اشتعال‌پذیری این الکترولیت‌ها نیز به شدت به خواص رقیق‌کننده/کمک حلال و نسبت انحلال آن‌ها بستگی دارد. به عنوان مثال، افزودن حلال TTF به الکترولیت آلی کربناتی باعث واکنش میان یون لیتیوم (Li^+) و یون فلوئورمتان (FSI) می‌شود. در نتیجه لایه فازیانی جامد-الکترولیت غنی از LiF روی آند تشکیل می‌شود و اشتعال‌پذیری الکترولیت را کاهش می‌دهد. تاکنون، به طور مختلفی تجربی و آزمایشی رقیق‌کننده/کمک حلال‌های نظیر اترها و فسفات‌های فلوئوردار مورد بررسی قرار، به طور مثال، حلال‌ها خانواده هیدروفلوئورواتر^۲، مانند بیس (۲،۲،۲-تری‌فلوئورواتیل) اتر^۳ [۶، ۱۸، ۱۹] [۹-۱۱]، (۱،۱،۱-تری‌فلوئورواتیل) اتر^۴ [۱۲، ۱۳] و (۲،۲،۲-تری‌فلوئورواتیل) اتر^۵ [۱۴، ۱۵]، به عنوان رقیق‌کننده برای الکترولیت‌های مختلف استفاده شده‌اند. با این حال، بیشتر این رقیق‌کننده‌ها بسیار قابل اشتعال هستند و خطرات ایمنی را در باتری‌های لیتیومی تشدید می‌کند. مشکل اشتعال‌پذیری مانع از استفاده عملی از این الکترولیت‌ها می‌شود.

رامان، پنجره پایداری، ولتامتری چرخه‌ای، شارژ دشارژ و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفته‌اند و در نهایت الکترولیت بهینه انتخاب شده است. همچنین آزمون‌های الکتروشیمیایی به صورت سه الکترودی با الکتروده هگزاسیانوفرات مس (CuHCF)، Ag/AgCl و پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروده کاری، رفرنس و شمارنده انجام شده است.

۲- روش تحقیق

بر اساس تئوری الکترولیت‌های موضعی، رقیق‌کننده مناسب باید در حلال اصلی (آب) محلول باشد و حل‌شونده نمک کلرید روی در آن نامحلول باشد. بدین منظور، ابتدا حل‌شوندگی آب و کلرید روی در هگزاندیئول مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجایی که کلرید روی در هگزاندیئول نامحلول است، به منظور تهیه الکترولیت موضعی نمک ابتدا در آب حل شده و سپس رقیق‌کننده با نسبت وزنی مشخص به آن افزوده شده است. در سال‌های اخیر الکترولیت مرسوم فوق غلیظ ۱۰ مولال کلرید روی به دلیل هدایت یونی و پایداری بالا به طور گسترده در باتری‌های روی-یون مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰-۲۳]. از طرف دیگر، مطالعات نشان داده‌اند که استفاده بیش از ۵٪ رقیق‌کننده باعث ایجاد خطرات ناشی ایمنی باتری می‌شود [۱۸]. از این رو، الکترولیت ۱۰ مولال کلرید روی به عنوان محلول پایه انتخاب شده و سپس با نسبت‌های وزنی ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲٪ رقیق‌کننده هگزاندیئول به آن افزوده شد. به منظور دستیابی به محلول کاملاً یکنواخت، تمام ترکیبات به مدت ۸ h هم زده شدند. جدول (۱) ترکیب الکترولیت‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. با هدف بررسی خواص الکترولیت‌های تهیه شده، از هر الکترولیت آزمون طیف‌سنجی رامان، هدایت الکتریکی، ویسکوزیته، اشتعال‌پذیری و پنجره پایداری الکتروشیمیایی گرفته شده است.

چن و همکارانش^۶ [۱۶] اثر رقیق‌کننده دیوکسولان را مورد بررسی قرار داده است. نتایج این پژوهش تولید الکترولیت موضعی غیرقابل اشتعال و بازده کلمبیک بالای ۹۷/۸٪ در چگالی جریان ۵ mA/cm² را نشان می‌دهد. همچنین، ژائوماکس و همکارانش^۷ [۱۷] یک الکترولیت موضعی غیرقابل اشتعال ارزان قیمت «آب در نمک» بر پایه LiNO₃ معدنی و رقیق‌کننده پنتادیول ساخته است. مشابه الکترولیت‌های فوق غلیظ موضعی آلی، رقیق‌کننده‌های آبی باید با آب قابل اختلاط و با نمک‌های لیتیوم غیر قابل اختلاط باشند؛ بنابراین، ساختار حل‌شوندگی الکترولیت‌های «آب در نمک» پس از افزودن رقیق‌کننده بدون تغییر باقی می‌ماند [۱۷]. در مطالعه دیگر، ژائو و همکارانش^۸ [۱۸] موفق به تولید الکترولیت موضعی غیر قابل اشتعال در باتری آلومینیوم-یون با ترکیب N، N-دی متیل استامید^۹ و ۲،۲،۱،۱-تترافلوئورواتیل-۳،۳،۳،۳-تترافلوئوروپروپیل اتر با هدایت یونی بالا ۱۲۵ mS/cm شده‌اند. این الکترولیت همچنین پس از ۱۰۰ چرخه موفق به حفظ ۸۴٪ ظرفیت اولیه خود شده است.

مطالعات نشان می‌دهند دستیابی به الکترولیت موضعی غیرقابل اشتعال با عملکرد مطلوب نیازمند استفاده از حداقل یک جز رقیق‌کننده غیر اتری است. از طرف دیگر، ترکیب CuHCF نخستین بار توسط ریچارد و همکارانش^{۱۰} [۱۹] در سال ۲۰۱۳ معرفی شد. این ساختار قابلیت ذخیره‌سازی یون‌های چند ظرفیتی از جمله Mg²⁺ و Zn²⁺ را دارد. از این رو، در این پژوهش با هدف کاهش هزینه تولید، افزایش پایداری الکتروشیمیایی، بهبود ایمنی و افزایش راندمان چرخه‌پذیری باتری روی-یون، الکترولیت موضعی با رقیق‌کننده هگزاندیئول^{۱۱} و نمک کلرید روی (ZnCl₂) در باتری روی-یون مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این پژوهش برای اولین بار از هگزاندیئول به عنوان رقیق‌کننده در الکترولیت موضعی استفاده شده است. الکترولیت‌های مختلف با غلظت نمک، رقیق‌کننده و آب متغیر با آنالیزهای هدایت الکتریکی، ویسکوزیته، اشتعال‌پذیری،

نتایج آزمون انحلال پذیری نشان می‌دهد که مطابق انتظار هگزاندیئول کاملاً در آب محلول است. به منظور بررسی انحلال پذیری نمک کلرید روی در هگزاندیئول، ترکیب ۲ m تهیه شده و به مدت ۸ h ساعت هم زده شد. شکل (۱) عدم انحلال پذیری کلرید روی در هگزاندیئول را به خوبی نشان می‌دهد.



شکل (۱): عدم انحلال پذیری نمک کلرید روی در هگزاندیئول.

هگزاندیئول به طور طبیعی مایعی اشتعال پذیر بوده و افزودن آن به الکترولیت آب می‌تواند موجب کاهش ایمنی باتری شود. از این رو غلظت هگزاندیئول در الکترولیت می‌بایست به گونه‌ای تعیین شود که الکترولیت خاصیت اشتعال پذیری نداشته باشد. به منظور بررسی اشتعال پذیری جداکننده باتری را به الکترولیت‌ها آغشته شده و سپس در معرض شعله قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که در صورت رقیق کردن الکترولیت با نسبت وزنی بیش از ۱:۱، الکترولیت اشتعال پذیر خواهد شد. شکل ۲-الف اشتعال پذیری نمونه رقیق شده با نسب ۱:۲ (E-1:2) را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است این الکترولیت به دلیل وجود مقادیر زیاد هگزاندیئول به شدت اشتعال پذیر بوده و امنیت باتری را به خطر خواهد انداخت. شکل ۲-ب نیز اشتعال پذیری الکترولیت E-1:1.5 را نشان می‌دهد که با وجود کاهش شدت اشتعال پذیری، همچنان برای استفاده در یک باتری ایمن مناسب نخواهد بود. شکل ۲-ج اشتعال پذیری

جدول (۱): ترکیب شیمیایی و اختصار الکترولیت‌های ساخته شده

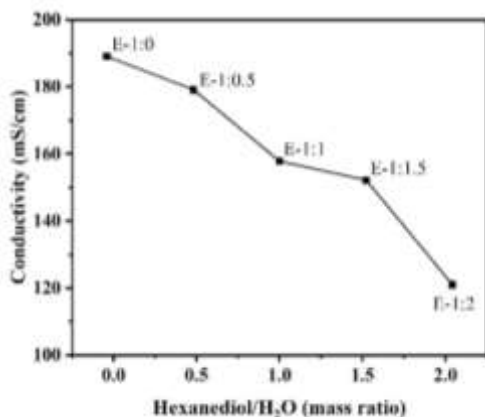
ترکیب الکترولیت	نسب وزنی	اختصار
(1,6-Hexanediol) ₀ (10 m ZnCl) ₁	۱:۰	E-1:0
(1,6-Hexanediol) _{0.5} (10 m ZnCl) ₁	۱:۰.۵	E-1:0.5
(1,6-Hexanediol) ₁ (10 m ZnCl) ₁	۱:۱	E-1:1
(1,6-Hexanediol) _{1.5} (10 m ZnCl) ₁	۱:۱.۵	E-1:1.5
(1,6-Hexanediol) ₂ (10 m ZnCl) ₁	۱:۲	E-1:2

در این مطالعه نانو ذرات CuHCF به روش رسوبی سنتز شده‌اند. ابتدا دو محلول ۶/۵ gr نیترات مس ((Cu(NO₃)) در ۲۸۰ mL آب (H₂O) و محلول ۴/۵ gr پتاسیم فری سیانید (K₃Fe(CN)₆) در ۲۷۲/۵ mL آب (H₂O) تهیه شد. سپس، دو محلول، با سرعت ۱۵ mL/min، هم‌زمان به ۹۰۰ mL آب دی‌یونیزه افزوده شدند. در نهایت، رسوب قهوه‌ای رنگ فیلتر شده، سپس با آب شسته و به مدت ۴۸ h در دمای اتاق خشک شد. از نمونه سنتز شده جهت اطمینان ترکیب سنتز شده آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) گرفته شد.

به منظور تهیه الکتروود کاری، ترکیب CuHCF سنتز شده با کربن (Super P)، پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) و متیل‌پیرولیدون (NMP) با نسبت وزنی به ترتیب ۱۰:۱۰:۸۰ مخلوط شد. دوغاب آماده شده با استفاده از داکتر بلید^{۱۴} روی فویل مسی پوشش داده می‌شود. پوشش‌ها در خلأ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت ۱۰ min خشک شدند.

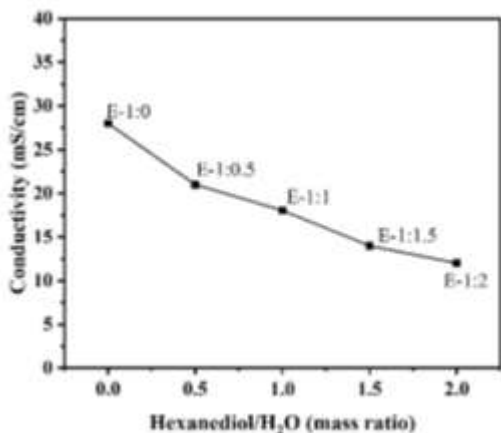
به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترولیت‌های تهیه شده، آزمون‌ها طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، ولتامتری چرخه‌ای (CV) و شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک با دستگاه Metrohm Autolab (PGSTAT302N) به صورت سه الکتروودی با الکتروود هگزاسیانوفرات مس (CuHCF)، Ag/AgCl و پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروود کاری، رفرنس و شمارنده انجام شد.

۳- نتایج و بحث



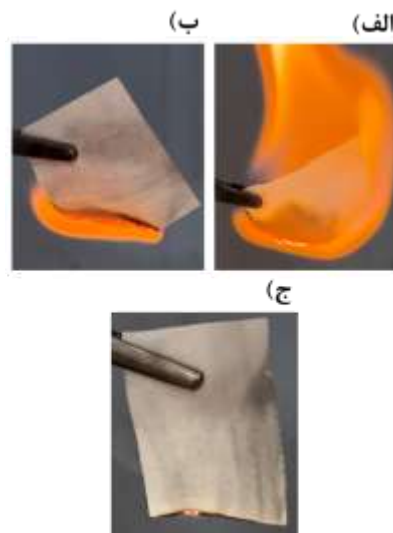
شکل (۳): تغییرات هدایت الکتریکی الکترولیت‌ها برحسب غلظت رقیق‌کننده.

یکی از وظایف الکترولیت تر کنندگی سطح الکترود و جداکننده است. ترشوندگی بیشتر به معنای پر شدن تمامی تخلخل‌های سطح الکترود و در نتیجه افزایش سینتیک باتری است. ویسکوزیته الکترولیت از جمله پارامترهای تأثیرگذار بر میزان تر کنندگی الکترولیت است [۲۴]. نتایج آزمون ویسکوزیته نشان می‌دهد با افزایش نسبت رقیق‌کننده هگزاندیئول، ویسکوزیته سینماتیک نیز با روند نسبتاً ثابتی کاهش می‌یابد. با افزایش این نسبت، ویسکوزیته از $28 \text{ mm}^2/\text{s}$ در الکترولیت E-1:0 به حدود $12 \text{ mm}^2/\text{s}$ در الکترولیت E-1:2 رسیده است. نتایج این آزمون در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل (۴): تغییرات ویسکوزیته الکترولیت‌ها برحسب غلظت رقیق‌کننده.

نمونه E-1:1 را نشان می‌دهد. نتایج مشخص می‌کند که در نسبت‌های رقیق‌کننده هگزاندیئول کمتر از ۱:۱ الکترولیت غیرقابل اشتعال بوده به‌عنوان الکترولیتی ایمن در باتری روی-یون قابل استفاده است.



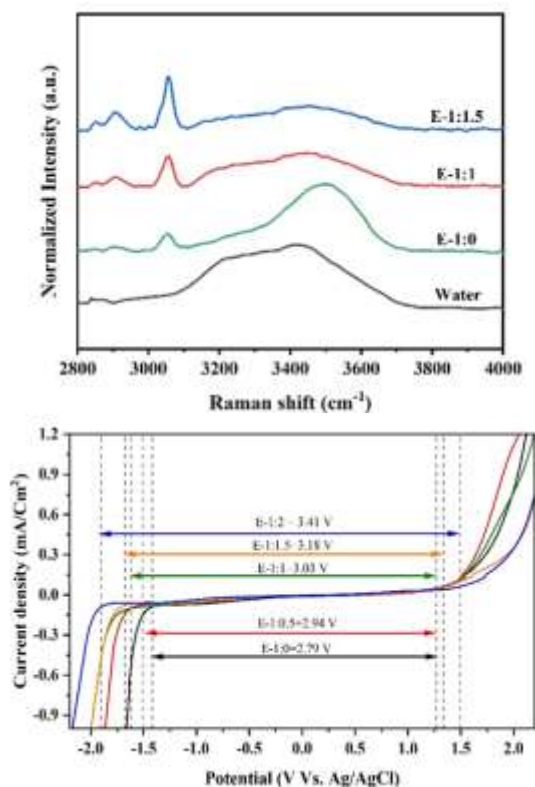
شکل (۲): اشتعال‌پذیری نمونه الف (E-1:2، ب) E-1:1.5 و ج) E-1:1.

اضافه شدن رقیق‌کننده به الکترولیت به دلیل کاهش غلظت نمک باعث کاهش هدایت الکتریکی الکترولیت می‌شود. به‌منظور بررسی اثر رقیق‌کننده هگزاندیئول بر الکترولیت آبی کلرید روی، آزمون هدایت الکتریکی گرفته شده و نتایج آن در شکل (۳) نشان داده شده است. به‌طور کلی با افزودن هگزاندیئول به الکترولیت آبی هدایت الکتریکی کاهش یافته است. با این حال، کاهش هدایت الکتریکی در نسبت‌های بالای ۱:۱/۵ با شیب تندتری اتفاق افتاد است. هدایت الکتریکی از 189 mS/cm در الکترولیت E-1:0 به 152 mS/cm در الکترولیت E-1:1.5 رسیده است درحالی‌که در نسبت ۱:۲ یعنی الکترولیت E-1:2 هدایت الکتریکی به‌شدت کاهش یافته و به مقدار 121 mS/cm رسیده است.

شدت آن افزایش یافته و پهنای آن نیز به طور قابل توجهی کاهش یافته است. این پدیده ناشی از تضعیف پیوند هیدروژنی آب و همچنین قرارگیری یون روی (Zn^{2+}) در همسایگی مولکول آب و در نتیجه تشکیل کلاسترهای $Zn^{2+}-H_2O$ است. در الکترولیت های E-1:1.5 و E-1:1 افزوده شدن رقیق کننده هگزاندیئول به الکترولیت آبی با شکسته شدن خوشه های آب همراه می شود. در این شرایط شدت پیک ارتعاش کششی پیوند اکسیژن-هیدروژن کاهش یافته و پیک مربوط به پیوند آزاد نیز تا حد زیادی از بین رفته است. دلیل این رخداد را می توان به کاهش تعداد مولکول های آب به ازای مولکول های روی و هگزاندیئول، کاهش همسایگی مولکول آب و هیدراسیون قوی یون روی دانست [۲۹].

یکی از مشکلات اصلی استفاده عملی از الکترولیت های آبی در باتری های چند ظرفیتی، پنجره پایداری الکتروشیمیایی پایین است که منجر به محدود شدن ولتاژ کاری باتری می شود. افزودن کمک حلال و یا رقیق کننده می تواند بر خواص الکتروشیمیایی الکترولیت تأثیر گذاشته و موجب بهبود پنجره پایداری الکتروشیمیایی شود. آزمون ولتامتری روبشی خطی با هدف تعیین پنجره پایداری الکترولیت های آبی و موضعی انجام شده است. نتایج این آزمون در شکل ۵-ب نشان داده شده است. حد مثبت و منفی بازه پایداری هر الکترولیت با رسم خط مماس در ناحیه غیرخطی و برخورد آن با امتداد ناحیه خطی تعیین شده است. همان طور که مشخص است، با افزایش غلظت رقیق کننده هگزاندیئول پنجره پایداری الکترولیت افزایش یافته است.

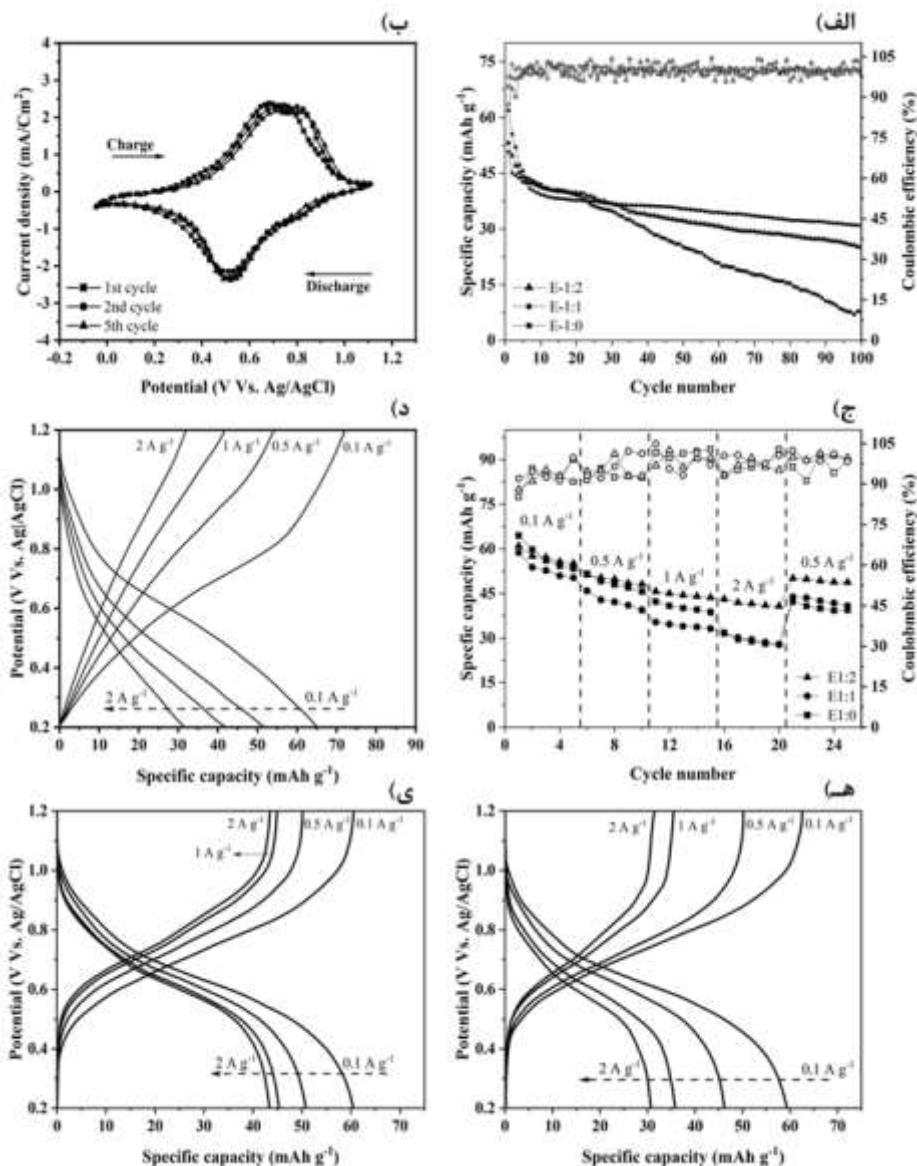
پنجره پایداری الکترولیت آبی E-1:0 برابر با ۲/۷۹ V اندازه گیری شده است. با افزودن هگزاندیئول با نسبت ۱:۰/۵، پنجره پایداری به مقدار ۰/۱۵ V افزایش یافته است و به ۲/۹۴ V رسیده است. با افزایش بیشتر غلظت، پنجره پایداری با افزایش بیشتری روبه رو بوده است به طوری که در نسبت ۱:۲ به حدود ۳/۴۱ V رسیده است. افزایش پنجره پایداری الکترولیت موضعی بر اثر افزودن رقیق کننده هگزاندیئول به دلیل حضور



شکل (۵): الف) طیف رامان آب، الکترولیت آبی E-1:0 و الکترولیت های موضعی E-1:1.5 و E-1:1 و ب) پنجره پایداری الکترولیت آبی E-1:0 و الکترولیت های موضعی E-1:0.5، E-1:1، E-1:2 و 1:1.5.

نتایج آزمون رامان در شکل ۵-الف نشان داده شده است. این آزمون جهت بررسی ساختار حل شوندگی یون روی در الکترولیت موضعی انجام شده است. پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند اکسیژن-هیدروژن مولکول آب در طیف رامان در محدوده طول موج حدود 3100 cm^{-1} تا 3700 cm^{-1} قابل مشاهده است. پیک مربوط به کشش ارتعاشی متقارن در طول موج 3286 cm^{-1} ، کشش ارتعاشی نامتقارن در طول موج 3434 cm^{-1} و پیک مربوط به پیوند آزاد اکسیژن-هیدروژن در طول موج 3615 cm^{-1} مشاهده شده است. این نتایج با یافته های مطالعات پیشین به خوبی مطابقت دارد [۲۵-۲۸]. در الکترولیت آبی E-1:0 پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند اکسیژن-هیدروژن کمی به سمت راست حرکت کرده است. بعلاوه،

مولکول‌های آن در لایه اول حل شوندگی یون روی (Zn^{2+}) و در نتیجه افزایش همسایگی این یون است که پیش‌تر با آزمون رامان نیز اثبات گردیده است.



شکل (۶): عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکود CuHCF در الکترولیت موضعی E-1:0، E-1:1 و E-1:2 (الف) ولتاژ چرخه‌ای الکترولیت E-1:1 در نرخ اسکن 1 mV/s (ب) عملکرد چرخه‌ای در نرخ شارژ 2/0 A/g، (ج) قابلیت نرخ‌پذیری و (د-ی) پروفایل شارژ/دشارژ متقابل آزمون نرخ‌پذیری.

اسکن 1 mV s^{-1} انجام شده است و در شکل ۶-الف نمایش داده شده است. پروفایل ولتاژ چرخه در فرایند شارژ دو پیک کاتی در ولتاژ 0.76 V و 0.83 V از خود نشان داده است که به ترتیب مربوط به واکنش اکسایش/کاهش Cu^{2+}/Cu و

برگشت‌پذیری فرایند شارژ و دشارژ در الکترولیت موضعی با آزمون ولتاژ چرخه‌ای مورد سنجش قرار گرفته است. این آزمون به صورت سه الکترودی با الکترولیت E-1:1 و CuHCF به عنوان الکتروکود کاری در بازه 0.1 V تا 1.2 V ولت با نرخ

است. با تغییر دوباره سرعت شارژ به 1 A/g ظرفیت باتری به 50 mAh g^{-1} رسیده است که حفظ ظرفیت عالی 82% را ثبت کرده است. به طور مشابه در الکترولیت $E-1:1$ حفظ ظرفیت در آزمون نرخ پذیری برابر با 74% بوده است. این در حالی است الکترولیت آبی $E-1:0$ حفظ ظرفیت تنها 48% را از خود نشان داده است. شکل های ۶-د-ی به ترتیب پروفایل شارژ/دشارژ آزمون نرخ پذیری مربوط به الکترولیت های $E-1:0$ ، $E-1:1$ و $E-1:2$ را نشان می دهد.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه الکترولیت موضعی برای باتری روی-یون با استفاده از محلول 10 ملال نمک کلرید روی (ZnCl_2) و رقیق کننده هگزاندیئول مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور الکترولیت های مختلف با غلظت های مختلف رقیق کننده ساخته شده و آزمون های مشخصه یابی و الکتروشیمیایی انجام شده است. با افزایش غلظت هگزاندیئول از نسبت وزنی $1:1$ الکترولیت خاصیت اشتعال پذیری خواهد داشت که امنیت باتری به شدت کاهش می دهد. همچنین، با افزایش این نسبت، هدایت الکتریکی الکترولیت نیز کاهش می یابد که باعث کاهش عملکرد چرخه ای باتری خواهد شد. از طرف دیگر، نتایج طیف سنجی رامان نشان می دهد با اضافه شدن هگزاندیئول که در اثر قرارگیری مولکول های هگزاندیئول در همسایگی روی در لایه اول حل شوندگی آن و همچنین کاهش همسایگی آب، ساختار حل شوندگی الکترولیت بهبود یافته است. بررسی های الکتروشیمیایی نشان داده است که الکترولیت موضعی در مقایسه با الکترولیت آبی عملکرد چرخه ای و نرخ پذیری بهتری دارد. میزان حفظ ظرفیت در آزمون عملکرد چرخه ای برای الکترولیت های موضعی $E-1:1$ و $E-1:2$ به ترتیب برابر با 48% و 53% بوده در حالی که در الکترولیت آبی تنها 13% درصد بوده است. به طور مشابه، در آزمون قابلیت نرخ پذیری نیز حفظ ظرفیت به ترتیب 82% ، 74% و 48% برای الکترولیت های $E-1:0$ ، $E-1:1$ و $E-1:2$ ثبت شده است. عملکرد

Fe^{3+}/Fe است [۳۰]. هر دو پیک طیف چرخه های بعدی در جهت ولتاژ بیشتر جابه جا شده اند. به طور متقابل، در فرایند دشارژ دو پیک آندی در 0.89 V و 0.58 V مشاهده شده است که مربوط به ورود یون روی (Zn^{2+}) به ساختار است. به طور کلی، هم پوشانی خوب نمودارهای ولتامتری چرخه ای طیف چرخه های مختلف حاکی از چرخه پذیری و برگشت پذیری ورود و خروج یون روی در الکترولیت موضعی به درون ساختار الکتروکود CuHCF است. بهبود چرخه پذیری در اثر تعامل میان مولکول آب و هگزاندیئول اتفاق می افتد. میان این دو مولکول پیوند هیدروژنی برقرار می شود که به طور قابل توجهی فعالیت آب را کاهش می دهد و در نتیجه مانع ورود پروتون مولکول آب به درون ساختار می شود.

چرخه پذیری و عملکرد الکترولیت آبی $E-1:0$ و موضعی $E-1:1$ و $E-1:2$ تهیه شده با آزمون شارژ/دشارژ گالوانو استاتیک با استفاده از CuHCF به عنوان الکتروکود کاری در نرخ جریان 0.2 A/g مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۶-ب چرخه پذیری قابل توجه الکتروکود CuHCF در الکترولیت $E-1:1$ و $E-1:2$ را در 100 چرخه اول نشان می دهد. عملکرد چرخه ای هر دو الکترولیت تقریباً مشابه بوده است. در الکترولیت $E-1:1$ با ظرفیت اولیه 51 mAh/g پس از 100 چرخه حفظ ظرفیت برابر با 53% محاسبه شده است و در الکترولیت $E-1:2$ با ظرفیت اولیه 53 mAh/g پس از 100 چرخه 48% ظرفیت حفظ شده است. در مقابل، الکترولیت آبی $E-1:0$ برخلاف ظرفیت اولیه بیشتر 62 mAh/g ، تنها 13% ظرفیت اولیه خود را پس از 100 چرخه حفظ کرده است. این نتایج به خوبی نشان می دهد که الکترولیت موضعی به طور مؤثر سینتیک و عملکرد باتری را بهبود خواهد بخشید.

به منظور بررسی بیشتر تأثیر افزودنی هگزاندیئول بر سینتیک باتری آزمون نرخ پذیری در نرخ شارژ 0.1 A/g تا 2 A/g انجام شده است و در شکل ۶-ج نشان داده شده است. همان طور که مشخص است، با افزایش نرخ شارژ از 0.1 A/g به 2 A/g (20 برابر)، ظرفیت باتری از 61 mAh g^{-1} به 43 mAh g^{-1} رسیده

[9] S. Chen, J. Zheng, D. Mei, K. S. Han, M. H. Engelhard, W. Zhao, W. Xu & et al., "High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes", *Advanced materials*, vol. 30, no. 21, p. 1706102, 2018.

[10] J. Zheng, S. Chen, W. Zhao, J. Song, M. H. Engelhard & J. G. Zhang, "Extremely stable sodium metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes", *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 315-321, 2018.

[11] E. Huangzhang, X. Zeng, T. Yang, H. Liu, Ch. Sun, Y. Fan, H. Hu & et al., "A localized high-concentration electrolyte with lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI) salt and F-containing cosolvents to enhance the performance of Li|| LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ lithium metal batteries", *Chemical Engineering Journal*, vol. 439, p. 135534, 2022.

[12] Z. Zhao, A. Wang, A. Chen, Y. Zhao, Zh. Hu, K. Wu & J. Luo, "Leveraging Ion Pairing and Transport in Localized High-Concentration Electrolytes for Reversible Lithium Metal Anodes at Low Temperatures", *Angewandte Chemie*, p. e202412239, 2024.

[13] S. Park, H. Chang, H. Lee, M. Lim, H. An, J. Kang, S. Lee & et al., "Diluent-mediated interfacial reactions in localized-high-concentration electrolytes for fast-charging lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 2024.

[14] H. K. Bergstrom & B. D. McCloskey, "Ion transport in (localized) high concentration electrolytes for Li-based batteries", *ACS Energy Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 373-380, 2024.

[15] T. N. Tran, X. Cao, Y. Xu, P. Gao, H. Zhou, F. Guo, K. S. Han & et al., "Enhancing Cycling Stability of Lithium Metal Batteries by a Bifunctional Fluorinated Ether," *Advanced Functional Materials*, p. 2407012, 2024.

[16] C. Zhang, S. Gu, D. Zhang & J. Ma, "Nonflammable, localized high-concentration electrolyte towards a high-safety lithium metal battery", *Energy Storage Materials*, vol. 52, pp. 355-364, 2022.

[17] P. Jaumaux, X. Yang, B. Zhang, J. Safaei, X. Tang, D. Zhou, Ch. Wang & G. Wang, "Localized water-in-salt electrolyte for aqueous lithium-ion

الکتروشیمیایی دو الکترولیت E-1:1 و E-1:2 تقریباً مشابه بوده که با توجه خاصیت اشتعال پذیری الکترولیت E-1:2، الکترولیت E-1:1 با پنجره پایداری الکتروشیمیایی بالا ۳/۰۳ V، هدایت الکتریکی ۱۵۸ mS/cm و ویسکوزیته ۱۷/۸ mm²/s را می توان به عنوان جایگزینی مناسب برای الکترولیت های آبی باتری روی-یون دانست.

۵- منابع

[1] Q. Liu, H. Wang, C. Jiang & Y. Tang, "Multi-ion strategies towards emerging rechargeable batteries with high performance", *Energy Storage Materials*, vol. 23, pp. 566-586, 2019.

[2] M. Adil, A. Sarkar, A. Roy, M. R. Panda, A. Nagendra & S. Mitra, "Practical aqueous calcium-ion battery full-cells for future stationary storage", *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 10, pp. 11489-11503, 2020.

[3] T. Zhao & M. Wang, "Advanced Secondary Batteries with Multi-Electron Reaction of Light Elements", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 171, no. 1, p. 010517, 2024.

[4] S. Gheyhani, Y. Liang, F. Wu, Y. Jing, H. Dong, K. K. Rao, X. Chi & et al., "An aqueous Ca-ion battery," *Advanced Science*, vol. 4, no. 12, p. 1700465, 2017.

[5] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4303-4418, 2004.

[6] Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe & A. Yamada, "Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes", *Nature Energy*, vol. 4, no. 4, pp. 269-280, 2019.

[7] H. Gao, K. Tang, J. Xiao, X. Guo, W. Chen, H. Liu & G. Wang, "Recent advances in "water in salt" electrolytes for aqueous rechargeable monovalent-ion (Li⁺, Na⁺, K⁺) batteries", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 69, pp. 84-99, 2022.

[8] L. Wang, J. Bao, Q. Liu & C. F. Sun, "Concentrated electrolytes unlock the full energy potential of potassium-sulfur battery chemistry", *Energy Storage Materials*, vol. 18, pp. 470-475, 2019.

- [26] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, "Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces," *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 2, p. 238, 1994.
- [27] F. Li, Z. Men, S. Li, S. Wang, Z. Li, and C. Sun, "Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 621-624, 2018.
- [28] S. Noorsina, M. R. Esmaeili & S. K. Sadrezhaad, "Advancements in aqueous/nonaqueous hybrid electrolytes for next-generation Ca-ion batteries", *Journal of Energy Storage*, vol. 101, p. 113958, 2024.
- [29] H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao, N. Asanuma, S. Taruta & Y. Y. Park, "An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors", *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 45048, 2017.
- [30] D. R. Shankaran & S. S. Narayanan, "Characterization and application of an electrode modified by mechanically immobilized copper hexacyanoferrate", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 364, pp. 686-689, 1999.
- [1] Tetrafluoroethyl-2, 2, 3, 3-Tetrafluoropropyl Ether
- [2] Hydrofluoroethers
- [3] Bis(2,2,2-Trifluoroethyl) Ether
- [4] 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-2,2,3,3-Tetrafluoropropyl Ether
- [5] 2,2,2-Trifluoroethyl Ether
- [6] Zhang et al
- [7] Jaumaux et al
- [8] Zhao et al
- [9] N,N-Dimethylacetamide
- [10] Wang et al
- [11] 1,6-Hexanediol
- [12] Polyvinylidene Fluoride (Pvdf)
- [13] N-Methyl-2-Pyrrolidone (Nmp)
- [14] Doctor Blade
- batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 36, pp. 19965-19973, 2021.
- [18] T. Zhao, T. Zhao, F. Wang, Zh. Li, R. Cheng, B. Ran, J. Fu & et al., "Nonflammable localized high-concentration deep eutectic electrolytes for safe and stable rechargeable aluminum batteries", *Nano Energy*, p. 110298, 2024.
- [19] R. Y. Wang, C. D. Wessells, R. A. Huggins & Y. Cui, "Highly reversible open framework nanoscale electrodes for divalent ion batteries", *Nano letters*, vol. 13, no. 11, pp. 5748-5752, 2013.
- [20] A. Sethi, C. Rajeev, A. Kumar, P. Sharma, A. P. Sunda & V. M. Dhavale, "Assessing the impact of an antisolvent-regulated ZnCl₂ water-in-salt electrolyte on solvation structure: a multiscale computational validation for aqueous Zn-ion battery application", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 12, no. 34, pp. 23049-23058, 2024.
- [21] D. Hoang, "Solid Electrolyte Interphases in Water-in-Salt Electrolytes for Aqueous Zinc Metal Batteries", *Oregon State University*, 2024.
- [22] L. Zhang, I. A. Rodríguez Pérez, et al., "ZnCl₂ "Water-in-Salt" electrolyte transforms the performance of vanadium oxide as a Zn battery cathode," *Advanced functional materials*, vol. 29, no. 30, p. 1902653, 2019.
- [23] X. Ji, "A perspective of ZnCl₂ electrolytes: the physical and electrochemical properties," *eScience*, vol. 1, no. 2, pp. 99-107, 2021.
- [24] D. H. Jeon, "Wettability in electrodes and its impact on the performance of lithium-ion batteries," *Energy storage materials*, vol. 18, pp. 139-147, 2019.
- [25] R. J. H. Clark, *Advances in infrared and Raman spectroscopy*. 1983.

۶- پی نوشت